Über die Oxydationsprodukte

des

Dichinoyltetroxims

und einige

Derivate des Tetraamidophenols

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Wilhelm Geese

aus Braunschweig

Braunschweig

Druck von Friedrich Vieweg und Sohn

1898

Über die Oxydationsprodukte

des

Dichinoyltetroxims

und einige

Derivate des Tetraamidophenols

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Wilhelm Geese

aus Braunschweig

Braunschweig

Druck von Friedrich Vieweg und Sohn

1898

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0165

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet

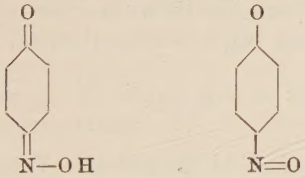
Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium des Herrn Professor Nietzki in Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Nietzki, für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung meiner Arbeit zu teil werden liefs, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1884 gelang es Goldschmidt, aus dem Chinon durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einen Körper abzuscheiden, der sich als identisch erwies mit dem von Baeyer dargestellten Nitrosophenol.

Da Hydroxylamin auf alle Ketone und Aldehyde derart reagiert, dafs der Keton- oder der Aldehydsauerstoff durch die zweiwertige Oximgruppe ersetzt wird, so mufste diese Reaktion als Beweis angesehen werden, dafs auch die sogenannten Nitrosophenole den Ketonoximen analog konstituiert sind. Diese Formel unterscheidet sich von der Nitrosophenolformel folgendermafsen:



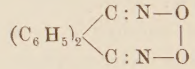
Gestützt wurde diese Auffassung durch die Thatsache, dafs bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin ein Chinondioxim entsteht. Anderseits spricht die Oxydierbarkeit des Nitrosophenols zu Nitrophenol für die Nitrosoformel.

Es liegt hier ein Fall vor, in welchem ein Körper nach zwei verschiedenen Konstitutionsformeln hin reagiert, und man hat inzwischen für ähnliche Erscheinungen den Ausdruck Tautomerie oder Desmotropie in die Wissenschaft eingeführt. Man kann deshalb nach wie vor mit der gleichen Berechtigung die Monochinonoxime mit dem Namen Mononitrosophenole bezeichnen.

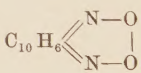
Es ist bemerkenswert, dafs bei der Darstellung der Nitrosophenole die einwertigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwertigen Phenolen, wie Resorcin und Orcin, direct zwei, bei dem dreiwertigen Phloroglucin drei Nitrosogruppen in den Kern eintreten.

Goldschmidt untersuchte nun in mehreren schönen Arbeiten verschiedene Nitrosophenole auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Hydroxylamin hin. Es gelang die Darstellung des Dichinoyltetroxims aus dem Dinitrosoresorcin, des Tolutetroxims aus dem Dinitrosoresorcin. Dagegen scheiterte die Bildung des Hexoxims aus dem Trinitrosophloruglucin, obwohl es äufserst interessant gewesen wäre, einen hexasubstituierten Körper zu erhalten. Das letztere gelang Kehrmann ebenfalls nicht, der nicht, wie Goldschmidt, seine Versuche in saurer, sondern in alkalischer Lösung anstellte.

Die Oxime bilden durch schwache Oxydation Nitrosokörper, durch stärkere die entsprechenden Nitrokörper. Dieses zeigt sich sehr schön bei den Versuchen von Nietzki und Kehrmann, welche aus dem p-Chinondioxim das p-Dinitrosobenzol und p-Dinitrobenzol darstellten. Die Körper mit Oximgruppen in Orthostellung werden ebenfalls oxydiert. Doch bilden sich hierbei Substanzen, die sich in mancher Beziehung von andern Nitrosokörpern unterscheiden. Dieselben lassen sich nur schwer oder gar nicht zu Nitroderivaten oxydieren. Hierhin gehört das Oxyd des Benzildioxims:

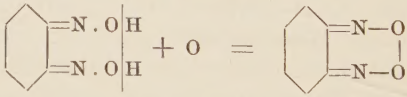


welches von Koreff dargestellt wurde, das von Illinski gebildete Oxydationsprodukt des Naphtochinondioxims:



und das von Goldschmidt dargestellte Tolutetranitrosobenzol.

Aus allem geht hervor, dafs Oximgruppen in Orthostellung sich bei der Oxydation unter Wasserstoffabspaltung zu ringförmigen Gebilden vereinigen, indem die doppelte Bindung mit dem Kern erhalten bleibt, und die frei werdenden Valenzen der Sauerstoffatome unter sich abgesättigt werden. In Konstitutionsformeln ausgedrückt, ist der Vorgang folgendermafsen:



In nachstehender Arbeit werden nun einige dieser interessanten Körper beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

I.

Über das Dichinoyltetroxim.

Tetranitrosobenzol.

Goldschmidts Versuche (Ber. **20**, 1607), aus dem Dichinoyltetroxim durch Oxydation mit Ferricyankalium ein Nitrosoderivat darzustellen, sind mifslungen. Diese Versuche wurden von mir wiederholt jedoch ohne Resultat. Glatt verlief die Oxydation, als mit unterchlorigsaurem Natrium oxydiert wurde. Die nähere Ausführung der Versuche war folgende:

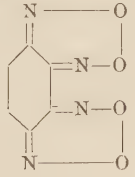
Das Tetroxim wurde mit konzentrierter Sodalösung gut verrieben, so dafs keine Klümpchen mehr vorhanden waren, und darauf in einem Überschusse von Soda gelöst. Nachdem die Flüssigkeit durch Eis stark gekühlt war, wurde unter beständigem Rühren die unterchlorigsaure Natriumlösung in dünnem Strahl hineingegossen. Fast momentan scheidet sich ein farbloser Körper aus, welcher aus Alkohol in langen Nadeln krystallisiert.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,2295 g Substanz gaben 0,0340 g H_2O
0,314 „ CO_2
0,1942 „ „ „ 0,030 „ H_2O
0,265 „ CO_2
0,227 „ „ „ 57,5 ccm Stickstoff bei 17° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_2.(NO)_4$:		Gefunden:	
C =	37,1	37,3	37,24
H =	1,1	1,6	1,7
N =	28,8	29,2	

Nach den Analysenzahlen lag also ein Tetranitrosobenzol vor. Dem Körper wurde folgende Konstitutionsformel beigelegt:



Für die ringförmige Konstitution der Nitrosogruppen spricht das ganze Verhalten des Körpers. Derselbe zeigt eine ziemliche Beständigkeit. Mehrstündiges Schmelzen mit Phosphorpentachlorid ruft keine Veränderung hervor. Durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure werden die Nitrosogruppen nicht zu Nitrogruppen oxydiert, sondern es tritt, wie später beschrieben werden wird, eine Nitrogruppe in den Kern ein. Das Tetranitrosobenzol ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, ebenfalls in konzentrierten Säuren; unlöslich in Wasser und Alkalien. Es krystallisiert in farblosen Nadeln und verpufft schwach beim Verbrennen. Der Körper schmilzt bei 93°.

Tetranitrosonitrobenzol.

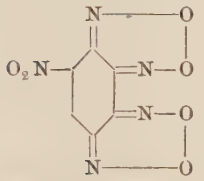
Tetranitrosobenzol löst sich in konzentrierter Salpetersäure unter Wärmeentwickelung auf. Beim Hinzufügen von Wasser fällt ein gelber Körper aus, der sich jedoch als unverändertes Produkt erwies, was durch den Schmelzpunkt festgestellt wurde. Erst nachdem der Körper ungefähr eine Stunde lang mit der Salpetersäure gekocht worden war, fiel auf Zusatz von Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der in Alkalien leicht löslich war. Es war also eine Veränderung des Tetranitrosobenzols vor sich gegangen. Der gebildete Körper krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, ist ziemlich löslich in Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser. In Alkalien löst er sich nicht ohne Zersetzung.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 158°. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6H.(NO)_4.NO_2$:		Gefunden:	
C = 30,1		30,22	30,4
H = 0,5		1,22	0,95
N = 29,3		29,4	

0,1668 g Substanz gaben 0,0183 g H_2O
0,1848 „ CO_2
0,144 „ „ „ 0,0122 „ H_2O
0,1603 „ CO_2
0,139 „ „ „ 35,5 ccm Stickstoff bei 20° und 747 mm Druck.

Aus den Analysen wurde geschlossen, dafs die vier Nitrosogruppen unverändert geblieben, dagegen eine Nitrogruppe in den Kern getreten sei; denn nur mit dieser Annahme lassen sich die Zahlen erklären. Es ist dies ein Beweis für die Festigkeit und Beständigkeit der Nitrosogruppen, was nur durch die Ringbildung erklärt werden kann. Dem Körper kommt nachstehende Konstitutionsformel zu:



Das Tetranitrosonitrobenzol mufste als Reduktionsprodukt ein Pentamidobenzol ergeben, doch machte die Schwierigkeit der Beschaffung dieser Substanz ein Arbeiten in dieser Richtung unmöglich. Die Ausbeuten an Tetranitrosobenzol waren schon schlecht, ebenfalls die Ausbeute an Nitroprodukt aus dem Nitrosoderivat, was bei den starken Oxydationsmitteln, die stets angewandt wurden, leicht verständlich ist.

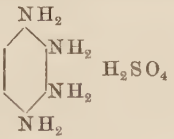
Benachbartes Tetramidobenzol.

Das Tetranitrosobenzol mufste bei der Reduktion ein Tetramidobenzol ergeben, und zwar das benachbarte, welches seiner Zeit schon von Nietzki und Schmidt (Ber. 22, 1649) dargestellt worden war. Dieselben hatten als Ausgangsmaterial das Tetroxim angewandt. Das salzsaure Salz des Tetramidobenzols ist leicht löslich; Schmidt war deshalb gezwungen, das schwefelsaure Salz zu bilden und dieses mittels Alkohol auszufällen. Ganz analog verfuhr ich bei der Reduktion des Tetranitrosobenzols. Die Reduktion tritt erst bei stärkerem Erwärmen ein. Die Reduktionsflüssigkeit wurde darauf mit konzentrierter Schwefelsäure und viel Alkohol versetzt, worauf nach mehrstündigem Stehen das schwefelsaure Salz ausfiel. Dasselbe wurde durch wiederholtes Umlösen mit Salzsäure und Fällen mit Alkohol gereinigt und der Analyse unterzogen.

Berechnet für $C_6H_2.(NH_2)_4.H_2SO_4$:		Gefunden:
N	= 23,7	23,8
C	= 30,5	30,2
H	= 5,1	5,3
SO_4	= 40,7	41,4

0,222 g Substanz gaben 0,2455 g CO_2
0,1055 „ H_2O
0,219 „ „ „ 45 ccm Stickstoff bei 15° und 743 mm Druck.
0,2289 „ „ „ 0,230 g $BaSO_4$.

Es lag hier also das zweisäurige, schwefelsaure Salz des benachbarten Tetramidobenzols von folgender Konstitutionsformel vor:



Oxydation von Dichinoyltetroxim mit Salpetersäure.

Nachstehende Versuche wurden einerseits ausgeführt, um das Verhalten des Tetroxims gegen Salpetersäure aufzuklären, anderseits, um ein Tetranitrobenzol zu erhalten.

Kehrmann hatte vor mehren Jahren (Ber. 23, 2815) schon ähnliche Versuche angestellt und aus dem Tetroxim ein Produkt erhalten, von welchem er nur die Analysenzahlen anführte, ohne die Konstitution des Körpers festzulegen.

Die Zahlen stimmen gut auf das Kaliumsalz des Tetranitrophenols. Bei meinen Versuchen beobachtete ich diese Erscheinung ebenfalls.

Die Darstellung des Körpers war folgendermafsen:

Das rohe, noch nicht gereinigte Tetroxim wird mit Wasser angeschlämmt und fein verrieben. In kleinen Portionen wird dann der feine Brei in eine 50proz. Salpetersäure eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und fängt schliefslich an zu sieden. Wenn sich alles gelöst, wird rasch abgekühlt. Mit Pottasche fällt dann aus der noch sauren Lösung das Kaliumsalz des Tetranitrophenols aus. Aus dem Kaliumsalz wurde das Baryumsalz dargestellt, weil sich dieser Körper für die Analyse besser eignete. Dieselbe ergab nachstehende Zahlen:

Berechnet für $[CH.(NO_2)_4.O]_2$:Ba:	Gefunden:
C = 21,08	20,6
H = 0,3	1,2
N = 16,4	16,5
Ba = 20,06	19,7

0,2015 g Substanz gaben 0,152 g CO_2
0,022 „ H_2O
0,242 „ „ „ 34,2 ccm Stickstoff bei 21° und 742 mm Druck
0,437 „ „ „ 0,1463 g $BaSO_4$.

Dafs die Analysenzahlen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Baryums geringer ausfielen, die des Wasserstoffs dagegen höher, erklärt sich wohl aus dem Umstande, dafs ich nicht wagte, den Körper energisch zu trocknen, weil er sehr explosiv war.

Es lag nun die Vermutung nahe, dafs die Bildung des Tetranitrophenols auf einer Verunreinigung von Dichinoyltrioxim beruhe, welches das Zwischenprodukt des Dinitrosoresorcins und Tetroxims ist.

Es wurden deshalb die verschiedenen Methoden untersucht, die zur Darstellung des Tetroxims dienen können.

1. Durch Kochen des Dinitrosoresorcins mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung.

2. In alkoholischer Lösung unter Zusatz von essigsaurem Natrium.
3. Durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung.

Bei jeder Darstellungsweise zeigte sich bei der Behandlung des Rohproduktes mit Salpetersäure das Auftreten von Tetranitrophenol. Es wurde schliefslich folgendes konstatiert:

Ein sehr grofser Überschufs von Hydroxylamin, ungefähr die doppelte Menge der theoretischen ist erforderlich, damit die Reaktion so verläuft, dafs zum gröfsten Teile Dichinoyltetroxim entsteht. Die erste Methode, nämlich Kochen des Dinitrosoresorcins mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, erwies sich als die beste.

Um das Tetroxim vollständig zu reinigen, wurde dasselbe wieder in Alkohol gelöst, mit Hydroxylamin gekocht, mit Wasser wieder ausgefällt und dergestalt der Prozefs mehrmals ausgeführt.

Der so gereinigte Körper wurde analysiert.

Berechnet für $C_6H_2.(NOH)_4$:	Gefunden:
N = 29,3	29,4

0,280 g Substanz gaben 68 ccm Stickstoff bei 13° und 742 mm Druck.

Dinitrosochinondioxim.

Das auf diese Weise gereinigte Tetroxim gab mit Salpetersäure kein Tetranitrophenol mehr, woraus hervorgeht, dafs die Bildung des Tetranitrophenols auf einer Verunreinigung beruht, die nur hervorgerufen sein kann von dem Dichinoyltrioxim.

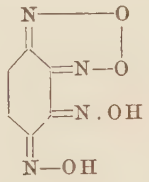
Das mit Wasser zu einem feinen Brei angerührte Tetroxim löst sich in konzentrierter Salpetersäure unter starker Wärmeentwickelung auf. Durch Kühlung mufs dafür gesorgt werden, dafs die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Darauf wird das Gemisch auf Eis gegossen, wobei sich ein gelber, flockiger Körper abscheidet. Abfiltriert schmilzt derselbe zu einer zähen, pechartigen Masse, doch krystallisiert diese aus Alkohol in schönen Nadeln.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 68°, infolgedessen konnte derselbe nur im Exsiccator getrocknet werden. Die Analysen stimmen auf ein Dinitrosochinondioxim.

Berechnet für $C_6H_2.(NO)_2.(NOH)_2$:	Gefunden:	
N = 28,6 Proz.	28,7 Proz.	
C = 36,7 „	36,9 „	36,8 Proz.
H = 2,04 „	2,4 „	2,8 „

0,1363 g Substanz gaben 0,030 g H_2O
0,1850 „ CO_2
0,1592 „ „ „ 0,0405 „ H_2O
0,214 „ CO_2
0,1744 „ „ „ 42,7 ccm Stickstoff bei 17° und 752 mm Druck.

Bei den Analysen reagierte das Wasser im Chlorcalciumrohre sauer, wodurch der zu hohe Wasserstoffgehalt seine Erklärung findet. Dem Körper wurde, den Analysen gemäfs, folgende Konstitutionsformel beigelegt:



Es wurde versucht, ein Furazan mittels konzentrierter 50proz. Kalilauge darzustellen, doch tritt hierbei Zersetzung der Substanz ein, indem Ammoniak sich bildet. Einen Körper abzuscheiden, mifslang. Es war auch der Körper sehr schwierig zu erhalten, sodafs Versuche in dieser Richtung nicht weiter angestellt werden konnten.

Wenn man das Dinitrosochinondioxim in verdünnte Alkalilauge oder Sodalösung einträgt, so tritt momentane Lösung beim Erwärmen ein. Es krystallisiert beim Erkalten ein neuer Körper aus. Derselbe schmilzt bei 94°. Der Körper ist in seinem chemischen Verhalten dem Tetranitrosobenzol gleich. Ebenfalls stimmen die Schmelzpunkte sehr gut überein. Es lag hier also ein Tetranitrosobenzol vor. Dasselbe entsteht auf diese Weise aus dem Dinitrosochinondioxim, indem der Luftsauerstoff oxydierend wirkt. Noch leichter geht die Umwandlung bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Ferricyankalium, vor sich.

Nach diesen Erscheinungen ist also das Dinitrosochinondioxim als Zwischenprodukt der Oxydation aufzufassen, das Tetranitrosobenzol als das Endprodukt der ‚Oxydation.

Ein Tetranitrobenzol zu erhalten, scheiterte an der grofsen Beständigkeit des Tetranitrosobenzols.

II.

Über das Tetramidophenol.

Im vorigen Jahre wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Nietzki das Tetranitrophenol von Blumenthal dargestellt. Dasselbe entsteht aus dem Dichinoyltrioxim durch Behandlung mit Salpetersäure. Blumenthal stellte dann aus dem Tetranitrophenol das Tetramidophenol dar. Der Körper, den derselbe bei der Reduktion erhielt, war nach der Analyse ein Gemisch zweier salzsaurer Salze. Ich untersuchte den Körper in nachstehender Arbeit genauer, um die Untersuchung darüber zu einem gewissen Abschlufs zu bringen.

Blumenthal giebt mehrere Methoden an, um das Tetranitrophenol zu bilden. Die folgende Darstellungsweise wurde von mir angewandt: 20 g Dichinoyltrioxim werden mit 70 ccm Wasser und 70 ccm 60proz. Salpetersäure versetzt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaktion eintritt. Durch Kühlung mit Wasser mufs dafür gesorgt werden, dafs die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Sobald sich alles gelöst hat, wird rasch abgekühlt und das gebildete Tetranitrophenol mit Pottasche gefällt. Die Abkühlung ist notwendig, weil sonst mit Pottasche nichts oder nur sehr wenig ausfällt. Das so erhaltene Kaliumsalz war stets so rein, dafs es direkt der Reduktion unterworfen werden konnte.

Salze des Tetramidophenols.

Dreisäuriges Salz.

Die Base des Tetramidophenols bildet verschiedene salzsaure Salze. Leitet man Salzsäuregas in die wässerige Lösung des Tetramidophenols, so scheidet sich ein weifser Körper in Nadeln ab. Derselbe ist an der Luft sehr beständig und behielt die weifse Farbe auch nach mehrwöchentlichem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure. Bei 100° verlor der Körper Salzsäure und wurde deshalb im Exsiccator getrocknet. Die Analysen zeigten, dafs hier das, dreisäurige Chlorhydrat des Tetramidophenols vorlag.

Berechnet für $C_6H.(NH_2)_4.OH.3HCl$:	Gefunden:
N = 21,2	21,2
Cl = 40,6	40,1

0,1940 g Substanz gaben 35,4 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck
0,1920 „ „ „ 0,312 g AgCl.

Zweisäuriges Salz.

Um zu diesem Körper einheitlich zu gelangen, wurde das dreisäurige Salz in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit viel Alkohol versetzt. Es fällt sofort ein Körper in Krystallen aus. Nachdem dieser Vorgang nochmals wiederholt war, wurde der Körper bei 100° getrocknet. Derselbe oxydiert sich stark an der Luft und färbt sich tief dunkel. Doch lassen die Analysen noch genau erkennen, dafs hier das zweisäurige Salz des Tetramidophenols vorliegt.

Berechnet für $C_6H.(NH_2)_4.OH.2HCl$:	Gefunden:
N = 24,7 Proz.	25,0 Proz.
Cl = 31,3 „	31,60 „

0,1536 g Substanz gaben 32,7 ccm Stickstoff bei 14° und 750 mm Druck,
0,165 „ „ „ 0,2104 g AgCl.

Pikrat.

Das Pikrat des Tetramidophenols ist ein sehr unbeständiger und zersetzlicher Körper, er entsteht leicht beim Versetzen von Tetramidophenol mit Pikrinsäure und Natriumacetat in berechneten Mengen. Da der Körper jedoch sehr zersetzlich ist, so ist die Reinigung desselben mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Ich erhielt den Körper einstmals in schönen Krystallen, die in Wasser fast unlöslich waren. Die Krystalle färbten sich jedoch durch Oxydation an der Luft bald schwarz. In Alkohol und Eisessig ist der Körper unlöslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_6H.(NH_2)_4.OH.C_6H_2.(NO_2)_3.OH$:	Gefunden:
N = 25,6 Proz.	25,4 Proz.

0,150 g Substanz gaben 32,7 ccm bei 15° und 750 mm Druck.

Es lag also ein Pikrat vor.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Tetramidophenol mit Ferricyankalium fällt ein Körper in prächtigen Krystallen aus, der sehr beständig ist und sich aus heifsem Wasser umkrystallisieren läfst. In kaltem Wasser ist derselbe unlöslich. Da derselbe

einen starken Rückstand von Eisenoxyd beim Veraschen hinterläfst, so liegt hier ein Ferricyansalz des Tetramidophenols vor. Die Stickstoffbestimmung ergab nachstehende Zahlen:

0,122 g Substanz gaben 36,3 ccm Stickstoff bei 20° und 738 mm Druck.

Gefunden: 33,7 Proz. N.

Tetracetyltetramidophenol.

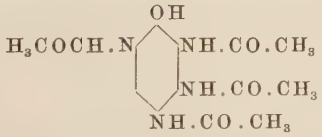
Das getrocknete Tetramidophenol wird mit Eisessig angeschlämmt und mit Essigsäureanhydrid im Überschufs versetzt, darauf die berechnete Menge trockenes Natriumacetat hinzugefügt. Es tritt beim Umschütteln starke Erwärmung ein. Um die Reaktion zu vollenden, wurde das Gemisch noch einige Zeit über freier Flamme gekocht und dann in wenig Wasser gegossen. Da sich hierbei jedoch kein Acetylprodukt abschied, verfuhr ich bei einem zweiten Versuche anders. Das Reaktionsgemisch wurde direkt filtriert und auf diese Weise von dem gebildeten Chlornatrium fast vollständig getrennt, darauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die erhaltene trockene Masse wurde mit Essigester ausgekocht, wobei ölige Schmieren zurückblieben. Nach dem Filtrieren schieden sich aus dem Essigester beim Erkalten farblose Nadeln aus.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 208°. Die Analysen ergaben, dafs ein Tetracetylprodukt vorlag.

Berechnet für $C_6H.OH.(NH.CO.CH_3)_4$:	Gefunden:
C = 52,2	52,3
H = 5,6	5,9
N = 17,4	17,8

0,1365 g Substanz gaben 0,0730 g H_2O
0,2618 „ CO_2
0,1154 „ „ „ 17,7 ccm Stickstoff bei 19° und 752 mm Druck.

Dem Körper wurde folgende Konstitutionsformel beigelegt:



Das Acetylprodukt ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Äther, schwer löslich in Essigester. Bei nochmaligem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde derselbe Körper wieder erhalten. Wenn man das Acetylprodukt mit Säuren, z. B. Salzsäure, kocht, so tritt

Verseifung ein. Das Tetramidophenol wird jedoch nicht zurückgebildet, da ein solches als salzsaures Salz sich abscheiden müfste. Es wird jedenfalls eine Anhydrobase gebildet, die als Base, wie auch als Salz leicht löslich ist, denn es gelang nicht, dieselbe in irgend einer Weise abzuscheiden.

Chinonimid des Tetramidophenols.

Es bildet sich bei der Oxydation des Tetramidophenols mit Eisenchlorid ein schön krystallisierender Körper. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelrot. Der Körper krystallisiert in glänzenden Blättchen, die sich in Wasser mit tiefroter Farbe lösen. Da die Substanz jedoch sehr leicht löslich in Wasser ist, so war es schwierig, eine gröfsere Menge derselben zu erhalten, die für die Analysen ausreichend war. Ich stellte deshalb das Nitrat dieses Körpers dar, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Aus dem salzsauren Salze kann man es leicht durch Hinzufügen von Salpetersäure erhalten. Die Ausbeuten sind jedoch besser, wenn das Nitrat direkt dargestellt wird.

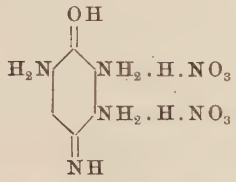
Zu diesem Zwecke löst man 5 g Tetramidophenol in Wasser, versetzt die Lösung mit 10 ccm 60proz. Salpetersäure und einen Überschufs von Eisenchlorid. Die Lösung färbt sich purpurrot und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Der Körper ist in reinem Wasser leicht löslich, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Diese Thatsache wurde benutzt, um den Körper zu reinigen, da man auf diese Weise die Reinigung ausführen konnte, ohne den Körper mit kochendem Wasser zu behandeln, wobei Zersetzung eintritt. Das Nitrat fällt mit Salpetersäure aus der wässerigen Lösung in langen Nadeln aus.

Der Körper war bei 100° nicht zu konstantem Gewicht zu trocknen, weil sich Salpetersäure verflüchtigte. Derselbe wurde deshalb im Exsiccator getrocknet. Die Analysen stimmten auf das Dinitrat eines Chinonimids.

Berechnet für $C_6H.NH.O.(NH_2)_3.2HNO_3$:		Gefunden:	
N = 30,25 Proz.		30,8 Proz.	
C = 25,9 „		26,0 „	25,5 Proz.
H = 3,6 „		4,3 „	4,2 „

0,161 g Substanz gaben 43,2 ccm Stickstoff bei 19° und 743 mm Druck,
0,1681 „ „ „ 0,061 g H_2O
0,157 „ CO_2
0,1363 „ „ „ 0,053 „ H_2O
0,130 „ CO_2

Es wurde für den Körper folgende Konstitutionsformel angenommen:



Nur auf diese Weise ist die Basicität des Körpers zu erklären. Dafs sich der Körper so leicht in Wasser löst, beruht jedenfalls auf der Bildung eines einsäurigen Salzes. In Alkohol ist das zweisäurige Salz nicht löslich. Durch Reduktion wird das Tetramidophenol zurückgebildet. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Chinonimides Ammoniak, so krystallisiert nach einiger Zeit die Base aus. Ich fand dieselbe jedoch sehr zersetzlich, so dafs ich das Arbeiten in dieser Richtung aufgeben mufste. Ebenso entsteht die freie Base, wenn eine Lösung des Tetramidophenols mit Ammoniak versetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst blau, nach einiger Zeit setzen sich dann Krystalle ab. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren sehr schlecht.

Azimid des Tetramidophenols.

Da im Tetramidophenol mehrere Amidogruppen in Orthostellung vorhanden sind, so mufste bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein Azimid entstehen. Eine konzentrierte wässerige Lösung des salzsauren Tetramidophenols wurde mit zwei Molekülen Natriumnitrit und der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Es schied sich bald ein Körper aus der tiefrot gefärbten Lösung krystallinisch ab.

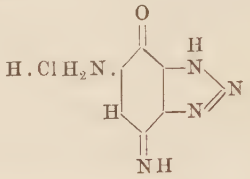
Der Körper wurde aus heifser, verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Derselbe konnte, weil er bei 100° Salzsäure verliert, nur im Exsiccator getrocknet werden.

Die Analysen stimmten auf das salzsaure Salz eines Azimides des Chinonimides.

Berechnet für $CH_5 . N_5 . O . HCl$:	Gefunden:
C = 36,1 Proz.	35,9 Proz.
N = 35,1 „	35,4 „
H = 3,1 „	3,4 „
Cl = 17,8 „	17,5 „

0,1455 g Substanz gaben 0,1915 g CO_2
0,045 „ H_2O
0,1603 „ „ „ 49,8 ccm Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck,
0,280 „ „ „ 0,197 g AgCl.

Den Resultaten der Analyse gemäfs wurde nachstehende Konstitutionsformel aufgestellt:



Es gelang trotz mehrer Versuche nicht, das Reduktionsprodukt dieses Körpers abzuscheiden.

Azin des Tetramidophenols.

In essigsaurer Lösung verläuft die Oxydation des Tetramidophenols mit Luftsauerstoff unter Bildung eines Azins. Aus dem symmetrischen Tetramidobenzol hatten Nietzki und Schmidt vor mehren Jahren auf analoge Weise Azine erhalten.

Beim Erhitzen von Tetramidophenol in essigsaurer Lösung färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelrot; es scheiden sich bald Krystallblättchen ab, die einen grünlichen Metallglanz besitzen.

Als einzig gutes Lösungsmittel erwies sich reines Wasser. In Eisessig ist der Körper leicht löslich, in Alkohol unlöslich, mit Anilin zersetzt sich derselbe, und wurde infolgedessen aus Wasser umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben, dafs die Base eines Azins vorlag.

Berechnet für $C_{12}N_8 . H_{14} . O_2 . {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden:	
C = 46,3 Proz.	46,0 Proz.	46,2 Proz.
H = 4,82 „	5,2 „	5,3 „
N = 36,08 „	36,3 „	36,6 „

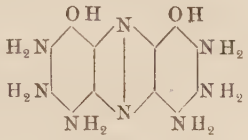
0,1345 g Substanz gaben 41,7 ccm Stickstoff bei 11° und 743 mm Druck,
0,1223 „ „ „ 38,8 „ „ „ 16° „ 734 „ „
0,201 „ „ „ 0,3402 g CO_2
0,0958 „ H_2O
0,172 „ „ „ 0,290 „ CO_2
0,081 „ H_2O.

Beim Trocknen verliert der Körper seinen metallischen Glanz und nimmt eine dunklere Färbung an. Derselbe mufste im Exsiccator getrocknet werden, da bei 100° nicht nur Wasser, sondern auch Stickstoff sich verflüchtigt.

Ich trocknete eine Menge der Substanz bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Der Stickstoffgehalt war bis auf 25 Proz. zurückgegangen, der Körper hatte also 11 Proz. Stickstoff verloren.

Dies entspricht ungefähr drei Amidogruppen, die in Form von Ammoniak verflüchtigt sind. Der Körper löst sich in Wasser mit dunkelroter Farbe, durch Zusatz von etwas Salzsäure wird aus der Lösung das salzsaure Salz als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag gefällt. Das schwefelsaure Salz ist leichter löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelroter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in Orange übergeht.

Genaueres über dies Azin festzustellen, mifslang, weil erstens sehr wenig von dem Körper zu erhalten war, und zweitens die grofse Zersetzlichkeit desselben das Arbeiten sehr erschwerte. Infolgedessen war es mir nicht möglich, ein Acetylprodukt darzustellen oder die Salze der Base zu isolieren, welche sehr zersetzlich waren. Dem Körper wurde auf Grund der Analysenzahlen folgende Konstitution zugeschrieben:



Benzilchinoxalin des Tetramidophenols.

Die Chinoxaline des Tetramidophenols bilden sich meistens schlecht oder schwierig und sind gewöhnlich zersetzlich. Auch ist die Trennung von den Ausgangsmaterialien unvollkommen, da die entstandenen Produkte gleiches Lösungsvermögen mit den Ausgangssubstanzen besitzen. Das letztere war der Fall bei den Kondensationen des Tetramidophenols mit Phenanthrenchinon und β-Naphtochinon. Bei dem Benzil- und Diacetylprodukt lagen die Verhältnisse günstiger dadurch, dafs das Chinoxalin in Wasser lösliche Salze bildete. Das Diacetylchinoxalin erwies sich als ein sehr zersetzlicher Körper. Das Produkt oxydiert sich jedenfalls an der Luft, dabei geht es jedoch in eine Modifikation über, die zur Weiterbehandlung nicht mehr geeignet ist. Das Benzilchinoxalin eignete sich zur Untersuchung besser und wurde deshalb dargestellt.

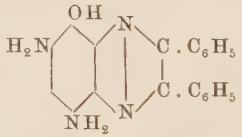
5 g Tetramidophenol, als salzsaures Salz in wenig Wasser gelöst, wurden mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt, um die Salzsäure abzustumpfen. Darauf wurden 3 Moleküle Benzil, ungefähr 14 bis 15 g, welche in Alkohol gelöst waren, hinzugefügt. Die Mischung färbte sich dunkelrot. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich beim Erkalten ein Körper in gröfserer Menge ab, der sich jedoch als unverändertes Benzil erwies. Hieraus ging schon hervor, dafs nur ein Molekül in Reaktion getreten sein konnte.

Um das Chinoxalin zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, wodurch die Base und das noch unveränderte Benzil ausfielen. Beim Versetzen mit Salzäure löste sich der gröfste Teil des Niederschlages wieder auf, indem das Chinoxalin als salzsaures Salz in Lösung ging. Von dem ungelösten Benzil wurde abfiltriert und im Filtrat die Base mit Ammoniak ausgefällt. Der Körper liefs sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

Berechnet für $C_{20}N_4 . O . H_{16}$:	Gefunden:
C = 73,2	72,9
H = 4,88	5,2
N = 17,1	17,05

0,176 g Substanz gaben 26,8 ccm Stickstoff bei 27° und 745 mm Druck,
0,245 „ „ „ 0,655 g CO_2
0,1145 „ H_2O.

Ein Dichinoxalin erfordert theoretisch 11,2 Proz. Stickstoff. Es geht deshalb mit Sicherheit aus den Analysen hervor, dafs nur ein Molekül Benzil in Reaktion getreten ist. Es spricht dieser Umstand sehr für die unsymmetrische Konstitution des Tetramidophenols. Es sind mehre Formeln für den Körper möglich, folgende hat wohl die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich:



Die Base ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Anilin, unlöslich in Wasser und Ligroin. Mit Säuren bildet sie in Wasser lösliche Salze, die sich beim Kochen zersetzen.

Benzilchinoxalin des Triamidophenols.

Das von Blumenthal aus dem Dichinoyltrioxim dargestellte Triamidophenol wurde ebenfalls mit Benzil kondensiert. Auch hier war die gebildete Substanz von dem Benzil schwer zu trennen. Doch konnte die Reinigung des Körpers ebenfalls so durchgeführt werden, wie bei dem Chinoxalin des Tetramidophenols, da das salzsaure Salz des gebildeten Körpers in Wasser leicht löslich war.

5 g salzsaures Triamidophenol, in wenig Wasser gelöst, wurden mit 5 g Benzil in alkoholischer Lösung und essigsaurem Natron in Überschufs versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv rote Farbe an. Die Base wurde nebst unverändertem Benzil mit Wasser ausgefällt und mit

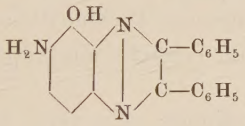
Salzsäure wieder gelöst. Die Flüssigkeit wurde darauf filtriert und im Filtrate die Base mit Ammoniak ausgefällt.

Die Base krystallisiert aus Alkohol in grünlich glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Eisessig, Essigester und Anilin, unlöslich in Wasser. In Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht. Mit verdünnten Säuren werden in Wasser lösliche Salze gebildet, die sich leicht zersetzen. Die Analysen zeigten, dafs ein Molekül Benzil in Reaktion getreten war.

Berechnet für $C_{20}N_3 . O . H_{15}$:		Gefunden:	
C =	76,8 Proz.	77,2 Proz.	76,8 Proz.
N =	13,4 „	13,76 „	
H =	4,8 „	5,4 „	5,2 „

0,1817 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 17,5° und 733 mm Druck,
0,143 „ „ „ 0,070 g H_2O
0,405 „ CO_2
0,1726 „ „ „ 0,081 „ H_2O
0,491 „ CO_2

Dem Körper wurde infolgedessen folgende Formel beigelegt:



Zusammenstellung der Resultate.

1. Aus dem Tetroxim entsteht mit unterchloriger Säure das Tetranitrosobenzol.
2. Das Tetranitrosobenzol giebt mit konzentrierter Salpetersäure das Tetranitrosonitrobenzol.
3. Das Tetranitrosobenzol liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das benachbarte Tetramidobenzol.
4. Es wurde konstatiert, dafs aus reinem Tetroxim kein Tetranitrophenol entsteht, und dafs die beobachtete Bildung auf einer Verunreinigung von Dichinoyltrioxim beruht.
5. Aus reinem Tetroxim entsteht mit Salpetersäure das Dinitrosochinondioxim.
6. Das Dinitrosochinondioxim geht durch Oxydation in alkalischer Lösung leicht in Tetranitrosobenzol über.
7. Das Tetramidophenol bildet mit Salzsäure zwei Chlorhydrate:
   a) ein dreisäuriges Chlorhydrat,
   b) ein zweisäuriges „
8. Mit Pikrinsäure giebt das Tetramidophenol ein Pikrat.
9. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Tetracetyltetramidophenol.
10. Mit Eisenchlorid und Salpetersäure wird aus dem Tetramidophenol das zweisäurige Nitrat eines Chinonimids gebildet.
11. Mit salpetriger Säure entsteht das Azimid des Chinonimids.
12. Durch Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung wird aus dem Tetramidophenol ein Azin gebildet.
13. Tetramidophenol liefert mit Benzil ein Monochinoxalin.
14. Triamidophenol giebt mit Benzil ein Oxyamidochinoxalin.